

Pat'd PCT 14 JAN 2005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. Januar 2004 (29.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/009572 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07D 301/32,
B01D 3/32

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007990

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. Juli 2003 (22.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 33 381.5 23. Juli 2002 (23.07.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BASSLER, Peter
[DE/DE]; Maria-Mandel-Strasse 18, 68519 Viernheim
(DE). GÖBBEL, Hans-Georg [DE/DE]; Im Mosenborn
33, 67169 Kallstadt (DE). TELES, Joaquim, Henrique
[PT/DE]; Reiherstrasse 29 a, 67166 Otterstadt (DE).
RUDOLF, Peter [DE/DE]; Rautenthalermühle 12, 68526
Ladenburg (DE).(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Isenbruck, Bösl,
Hörschler, Wichmann, Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12,
68165 Mannheim (DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE CONTINUOUS INTERMEDIATE SEPARATION OF THE SOLVENT USED IN THE OXIRANE SYNTHESIS WITH NO COUPLING PRODUCT

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICH BETRIEBENEN DESTILLATION DES BEI DER KOPPELPRODUKTFREIEN OXIRANSYNTHESE VERWENDENTEN LÖSUNGSMITTELS

(57) Abstract: The invention relates to a method for the continuous distillation of the solvent used in oxirane synthesis by reaction of a hydroperoxide with an organic compound, characterised in that the mixture arising after the synthesis and subsequent working up, which comprises the solvent, is separated in a partition-wall column into a low-, middle- and high-boiling fraction and the solvent drawn off as middle-boiling fraction from the side tap of the column.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur kontinuierlich betriebenen Destillation des bei der Oxiransynthese durch Umsetzung eines Hydroperoxids mit einer organischen Verbindung verwendeten Lösungsmittels, dadurch gekennzeichnet, dass das bei der Synthese und anschließender Aufarbeitung anfallende Gemisch, das das Lösungsmittel enthält, in einer Trennwandkolonne in eine Leichtsiederfraktion, in eine Mittelsiederfraktion und eine Schwertsiederfraktion aufgetrennt und das Lösungsmittel als Mittelsiederfraktion aus dem Seitenabzug der Kolonne entnommen wird.

WO 2004/009572 A1

**Verfahren zur kontinuierlich betriebenen Destillation des bei der koppel-
produktfreien Oxiransynthese verwendeten Lösungsmittels**

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlich betriebenen Destillation des bei der Oxiransynthese eingesetzten Lösungsmittels unter gleichzeitiger Abtrennung der Leicht- und Schwersieder, wobei das das Lösungsmittel enthaltende Gemisch in einer Trennwandkolonne mit einem Seitenabzug aufgetrennt und das Lösungsmittel als Mittelsiederfraktion aus der Seitenabzugsstelle erhalten wird. In einer besonderen Ausführungsform kann die Trennwandkolonne auch in Form zweier thermisch gekoppelter Kolonnen vorliegen. Die Oxirane werden dabei vorzugsweise koppelproduktfrei durch Umsetzung eines Hydroperoxids mit einer geeigneten organischen Verbindung hergestellt.

20

Nach den gängigen Verfahren des Standes der Technik können Oxirane durch Umsetzung geeigneter organischer Verbindungen mit Hydroperoxiden hergestellt werden, wobei diese Umsetzungen einstufig oder mehrstufig durchgeführt werden können.

Beispielsweise sieht das in der WO 00/07965 beschriebene mehrstufige Verfahren vor, dass die Umsetzung der organischen Verbindung mit einem Hydroperoxid wenigstens die Schritte (i) bis (iii) umfasst:

- 25 (i) Umsetzung des Hydroperoxids mit der organischen Verbindung unter Erhalt eines Produktgemisches, umfassend die umgesetzte organische Verbindung und nicht umgesetztes Hydroperoxid,
- (ii) Abtrennung des nicht umgesetzten Hydroperoxids aus der aus Stufe (i) resultierenden Mischung,
- 30 (iii) Umsetzung des abgetrennten Hydroperoxids aus Stufe (ii) mit der organischen Verbindung.

35

Demgemäss findet die Umsetzung der organischen Verbindung mit dem Hydroperoxid in mindestens zwei Stufen (i) und (iii) statt, wobei das in Stufe (ii) abgetrennte Hydroperoxid erneut in die Reaktion eingesetzt wird.

Vorzugsweise erfolgen dabei die Umsetzungen in den Stufen (i) und (iii) in zwei getrennten Reaktoren, vorzugsweise Festbettreaktoren, wobei vorzugsweise die Umsetzung der Stufe (i) in einem isothermen und die Umsetzung der Stufe (iii) in einem adiabatischen Reaktor stattfindet.

5

Vorzugsweise wird bei dieser Sequenz als Hydroperoxid Wasserstoffperoxid verwendet, die organische Verbindung während der Reaktion in Kontakt mit einem heterogenen Katalysator gebracht sowie die Umsetzung in einem Lösungsmittel durchgeführt. Insbesondere können als organische Verbindung Alkene umgesetzt werden.

10

Wegen der hohen Selektivität der Reaktion wird dieses Verfahren auch als koppelproduktfreie Oxiransynthese bezeichnet.

15

Obiges Verfahren kann speziell zur Herstellung von Propylenoxid aus Propylen und Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel verwendet werden. Hierbei erreicht der Wasserstoffperoxid-Umsatz in Stufe (i) ca. 85 % bis 90 % und in Stufe (iii) ca. 95 % bezogen auf die zweite Stufe. In der Summe kann über beide Stufen ein Wasserstoffperoxidumsatz von ca. 99 % bei einer Propylenoxid-Selektivität von ca. 94 bis 95 % erreicht werden.

20

Wird die Umsetzung in Methanol als Lösungsmittel durchgeführt, so muss das entstehende Propylenoxid aus einem Gemisch abgetrennt werden, das beispielsweise noch Methanol als Lösungsmittel, Wasser, Nebenprodukte, wie z. B. Methoxypropanole, 1,2-Propylendiglykol, Acetaldehyd, Methylformiat, unumgesetztes Propylen als organische Verbindung und Wasserstoffperoxid als Hydroperoxid enthält. Das Propylenoxid wird aus diesem Gemisch durch Destillation isoliert.

25

Somit werden bei der destillativen Aufarbeitung des Oxirans, beispielsweise von Propylenoxid, immer auch Ströme erhalten, die das Lösungsmittel neben weiteren Verunreinigungen enthalten.

30

Die bisher durchgeführten Trennverfahren zur Wiedergewinnung des Lösungsmittels, etwa um es erneut für die Oxiransynthese einsetzen zu können, wurde bisher typischerweise in Destillationskolonnen mit Seitenabzug oder in Kolonnen in Reihenschaltung durchgeführt. Diese Vorgehensweise erfordert einen erhöhten energetischen und apparativen Aufwand.

35

Es war Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Destillation des bei der vorzugsweise koppelproduktfreien Oxiransynthese durch Umsetzung eines Hydroperoxids mit einer or-

ganischen Verbindung eingesetzten Lösungsmittels unter Absenkung des sonst üblichen Energiebedarfs zu optimieren. Dabei sollte das Lösungsmittel in einer Qualität erhalten werden, die die Wiederverwendbarkeit für die genannte Oxiransynthese gewährleistet.

- 5 Diese Aufgabe konnte durch ein kontinuierlich betriebenes Verfahren zur Destillation des bei der vorzugsweise koppelproduktfreien Oxiransynthese durch Umsetzung eines Hydroperoxids mit einer organischen Verbindung verwendeten Lösungsmittels in einer Trennwandkolonne gelöst werden.
- 10 Gegenstand der Erfindung ist somit ein kontinuierlich betriebenes Verfahren zur Destillation des bei der Oxiransynthese durch Umsetzung eines Hydroperoxids mit einer organischen Verbindung verwendeten Lösungsmittels, dadurch gekennzeichnet, dass das bei der Synthese und anschließender Aufarbeitung anfallende Gemisch, das das Lösungsmittel enthält, in einer Trennwandkolonne in eine Leichtsiederfraktion, in eine Mittelsiederfraktion und eine Schwersiederfraktion aufgetrennt und das Lösungsmittel als Mittelsiederfraktion aus dem Seitenabzug der Kolonne entnommen wird.
- 15

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann das Lösungsmittel in guter Reinheit erhalten werden, wobei der Energieverbrauch im Vergleich zu den bisher verwendeten Destillationsverfahren abgesenkt werden kann. Das Lösungsmittel kann somit auch beispielsweise für die Oxiransynthese wiederverwendet werden. Im Vergleich zu den beim Stand der Technik geschilderten Verfahren führt das neue erfindungsgemäße Verfahren zu einem reduzierten apparativen Aufwand. Darüber hinaus zeichnet sich die Trennwandkolonne durch einen besonders niedrigen Energieverbrauch aus und bietet somit hinsichtlich des Energiebedarfs gegenüber einer konventionellen Kolonne oder einer Anordnung von konventionellen Kolonnen Vorteile. Für die industrielle Anwendung ist dies außerordentlich vorteilhaft.

20

25

Destillationskolonnen mit Seitenabzügen und Trennwand, im Folgenden auch als Trennwandkolonnen bezeichnet, sind bereits bekannt. Sie stellen eine Weiterentwicklung von Destillationskolonnen dar, die nur über einen Seitenabzug, aber über keine Trennwand verfügen. Die Anwendungsmöglichkeit des zuletzt genannten Kolonnentyps ist eingeschränkt, weil die an der Seitenabzugsstelle entnommenen Produkte nie völlig rein sind. Bei Seitenabnahmen im Verstärkungsteil der Kolonne, die üblicherweise in flüssiger Form erfolgen, enthält das Seitenprodukt noch Anteile an leichtsiedenden Komponenten, die über Kopf abgetrennt werden sollen. Bei Seitenabnahmen im Abtriebsteil der Kolonne, die meist dampfförmig erfolgen, weist das Seitenprodukt noch Schwersiederanteile auf. Die

30

35

Verwendung von konventionellen Seitenabzugskolonnen ist daher auf Fälle begrenzt, in denen verunreinigte Seitenprodukte zulässig sind.

5 Beim Einbau einer Trennwand in eine solche Kolonne kann jedoch die Trennwirkung verbessert werden. Bei dieser Bauart ist es möglich, Seitenprodukte in reiner Form zu entnehmen. Im mittleren Bereich oberhalb und unterhalb der Zulaufstelle und der Seitenentnahmestelle ist eine Trennwand angebracht, wobei diese fest verschweißt oder auch nur gesteckt werden kann. Sie dichtet den Entnahmeteil gegenüber dem Zulaufteil ab und unterbindet in diesem Kolonnenteil eine Quervermischung von Flüssigkeits- und Brüdenströmen über den gesamten Kolonnenquerschnitt. Hierdurch verringert sich bei der Auftrennung von Vielstoffgemischen, deren Komponenten ähnliche Siedepunkte besitzen, die Zahl der insgesamt benötigten Destillationskolonnen.

15 Dieser Kolonnentyp wurde beispielsweise zur Trennung einer Komponentenvorlage aus Methan, Ethan, Propan und Butan verwendet (US 2,471,134), zur Trennung eines Gemisches von Benzol, Toluol und Xylol (US 4,230,533) sowie zur Trennung eines Gemisches aus n-Hexan, n-Heptan und n-Octan (EP 0 122 367).

20 Auch zur Trennung azeotrop siedender Mischungen können Trennwandkolonnen erfolgreich eingesetzt werden (EP 0 133 510).

Schließlich sind auch Trennwandkolonnen, in denen chemische Reaktionen unter gleichzeitiger Destillation der Produkte durchgeführt werden können, bekannt. Als Beispiele werden Veresterungen, Umesterungen, Verseifungen sowie Acetalisierungen genannt (EP 25 0 126 288).

In Figur 1 ist schematisch die Destillation des bei der Oxiransynthese verwendeten Lösungsmittels in einer Trennwandkolonne mit einer Seitenabzugsstelle dargestellt. Dabei wird das aus der Oxiransynthese stammende Lösungsmittelgemisch über den Zulauf Z kontinuierlich in die Trennwandkolonne eingebracht. In der Kolonne wird besagtes Gemisch aufgetrennt in eine Fraktion enthaltend die Leichtsieder L, in die Mittelsiederfraktion, die das Lösungsmittel enthält, und in eine Fraktion enthaltend die Schwersieder S.

35 Am Seitenabzug für Mittelsieder M wird das Lösungsmittel als Wertstoff in flüssiger oder dampfförmiger Form entnommen. Zur Entnahme an der Seitenentnahmestelle eignen sich sowohl innenliegende als auch außerhalb der Kolonne angeordnete Auffangräume, in denen die Flüssigkeit oder kondensierender Dampf gesammelt werden kann.

Eine solche Trennwandkolonne besitzt vorzugsweise 15 bis 60, mehr bevorzugt 20 bis 35, theoretische Trennstufen. Mit dieser Ausführung kann das erfindungsgemäße Verfahren besonders günstig durchgeführt werden.

5

Demzufolge ist das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass die Trennwandkolonne 15 bis 60 theoretische Böden besitzt.

10

Dabei weist der obere gemeinsame Teilbereich 1 des Zulauf- und Entnahmeteils der Trennwandkolonne vorzugsweise 5 bis 50 %, besonders bevorzugt 15 bis 30 %, der Verstärkungsteil 2 des Zulaufteils vorzugsweise 5 bis 50 %, besonders bevorzugt 15 bis 30 %, der Abtriebsteil 4 des Zulaufteils vorzugsweise 5 bis 50 %, besonders bevorzugt 15 bis 30 %, der Abtriebsteil 3 des Entnahmeteils vorzugsweise 5 bis 50 %, besonders bevorzugt 15 bis 30 %, der Verstärkungsteil 5 des Entnahmeteils vorzugsweise 5 bis 50 %, besonders bevorzugt 15 bis 30 %, und der gemeinsame untere Teilbereich 6 des Zulauf- und Entnahmeteils der Trennwandkolonne vorzugsweise 5 bis 50 %, besonders bevorzugt 15 bis 30 %, der Gesamtzahl der theoretischen Trennstufen der Kolonne auf. Die Trennwand 7 verhindert die Vermischung von Flüssigkeits- und Brüdenströmen.

15

20

Vorzugsweise beträgt die Summe der Zahl der theoretischen Trennstufen der Teilbereiche 2 und 4 im Zulaufteil 80 bis 110 %, mehr bevorzugt 90 bis 100 %, der Summe der Zahl der Trennstufen der Teilbereiche 3 und 5 im Entnahmeteil.

25

Gleichfalls günstig ist es, die Zulaufstelle und die Seitenabzugsstelle hinsichtlich der Lage der theoretischen Trennstufen auf unterschiedlicher Höhe in der Kolonne anzuordnen. Vorzugsweise ist die Zulaufstelle um ein bis acht, besonders bevorzugt um drei bis fünf, theoretische Trennstufen höher oder niedriger angeordnet als die Seitenabzugsstelle.

30

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Trennwandkolonne kann vorzugsweise sowohl als Packungskolonne mit Füllkörpern oder geordneten Packungen oder als Bodenkolonne ausgeführt werden. Beispielsweise können als geordnete Packungen Blech- oder Gewebepackungen mit einer spezifischen Oberfläche von 100 bis 1000 m²/m³, bevorzugt etwa 250 bis 750 m²/m³ eingesetzt werden. Solche Packungen bieten eine hohe Trennleistung bei gleichzeitig niedrigem Druckverlust pro Trennstufe.

35

Vorzugsweise wird bei vorstehend genannter Ausführung der Kolonne der durch die Trennwand unterteilte Teilbereich der Kolonne bestehend aus dem Verstärkungsteil 2 des

Zulaufteils, dem Abtriebsteil 3 des Entnahmeteils, dem Abtriebsteil 4 des Zulaufteils und dem Verstärkungsteil 5 oder Teilen davon mit geordneten Packungen oder Füllkörpern bestückt, und die Trennwand 7 in diesen Teilbereichen wärmeisolierend ausgeführt.

- 5 Das zu trennende Lösungsmittelgemisch wird in Form des Zulaufstroms, der die Leicht-, Mittel- und Schwersieder enthält, über den Zulauf Z kontinuierlich in die Kolonne eingebracht. Dieser Zulaufstrom ist im allgemeinen flüssig. Es kann jedoch von Vorteil sein, den Zulaufstrom einer Vorverdampfung zu unterziehen, und anschließend zweiphasig, d. h. gasförmig und flüssig oder in Form eines gasförmigen und eines flüssigen Stromes der
- 10 Kolonne zuzuführen. Diese Vorverdampfung bietet sich besonders dann an, wenn der Zulaufstrom größere Mengen an Leichtsiedern enthält. Durch die Vorverdampfung kann der Abtriebsteil der Kolonne wesentlich entlastet werden.

- Zweckmäßigerweise wird der Zulaufstrom mittels einer Pumpe oder über eine statische
- 15 Zulaufhöhe von mindestens 1 m mengengeregt in den Zulaufteil aufgegeben. Vorzugsweise erfolgt diese Zugabe über eine Kaskadenregelung in Verbindung mit der Flüssigkeitsstandregelung des Auffangraumes des Zulaufteils. Dabei wird die Regelung so eingestellt, dass die auf das Verstärkungsteil 2 aufgegebene Flüssigkeitsmenge nicht unter 30 % des Normalwertes sinken kann. Es hat sich gezeigt, dass eine derartige Vorgehensweise zur
- 20 Kompensation von störenden Schwankungen bezüglich der Zulaufmenge oder der Zulaufkonzentration wichtig ist.

- Ähnlich wichtig ist, dass die Aufteilung der aus dem Abtriebsteil 3 des Entnahmeteils der Kolonne ablaufenden Flüssigkeit auf den Seitenabzug und auf den Verstärkungsteil 5 des
- 25 Entnahmeteils durch eine Regelung so eingestellt wird, dass die auf den Teilbereich 5 aufgegebene Flüssigkeitsmenge nicht unter 30 % des Normalwertes sinken kann.

- Die Einhaltung dieser Voraussetzungen muss durch entsprechende Regelvorschriften sichergestellt werden.

- 30 Regelungsmechanismen zum Betreiben von Trennwandkolonnen wurden beispielsweise beschrieben in Chem. Eng. Technol. 10 (1987) 92-98, Chem.-Ing.-Technol. 61 (1989) Nr. 1, 16-25, Gas Separation and Purification 4 (1990) 109-114, Process Engineering 2 (1993) 33-34, Trans IChemE 72 (1994) Part A 639-644, Chemical Engineering 7 (1997) 72-76).
- 35 Die bei diesem Stand der Technik angegebenen Regelungsmechanismen können auch für das erfindungsgemäße Verfahren angewendet bzw. auf dieses übertragen werden.

Für die kontinuierlich betriebene Destillation des Lösungsmittels hat sich nachfolgend beschriebenes Regelungsprinzip als besonders günstig erwiesen. Es ist in der Lage, Lastschwankungen gut zu verkraften. Vorzugsweise erfolgt somit die Destillatentnahme temperaturgeregelt.

5

Im oberen Kolonnenteil 1 ist eine Temperaturregelung vorgesehen, die als Stellgröße die Ablaufmenge, das Rücklaufverhältnis oder bevorzugt die Rücklaufmenge nutzt. Dabei befindet sich die Messstelle für die Temperaturregelung vorzugsweise um drei bis acht, besonders bevorzugt um vier bis sechs theoretische Trennstufen unterhalb des oberen Endes der Kolonne.

10

Durch eine geeignete Temperatureinstellung wird dann die aus dem Kolonnenteil 1 ablaufende Flüssigkeit am oberen Ende der Trennwand so aufgeteilt, dass das Verhältnis des Flüssigkeitsstroms zum Zulaufteil zu dem zum Entnahmeteil vorzugsweise 0,1 bis 1,0, besonders bevorzugt 0,3 bis 0,6, beträgt.

15

Vorzugsweise wird bei dieser Methode die ablaufende Flüssigkeit in einem in oder außerhalb der Kolonne angeordneten Auffangraum gesammelt, woraus sie dann kontinuierlich in die Kolonne eingespeist wird. Dieser Auffangraum kann somit die Aufgabe einer Pumpenvorlage übernehmen oder für eine ausreichend hohe statische Flüssigkeitshöhe sorgen, die eine durch Stellorgane, beispielsweise Ventile, geregelte Flüssigkeitsweiterleitung ermöglicht. Bei der Verwendung von gepackten Kolonnen wird die Flüssigkeit zunächst in Sammler gefasst und von dort aus in einen innenliegenden oder außenliegenden Auffangraum geleitet.

25

Der Brüdenstrom am unteren Ende der Trennwand wird durch die Wahl und/oder Dimensionierung der Trenneinbauten und/oder den Einbau druckmindernder Vorrichtungen, beispielsweise von Blenden, so eingestellt, dass das Verhältnis des Brüdenstroms im Zulaufteil zu dem des Entnahmeteils vorzugsweise 0,8 bis 1,2, bevorzugt 0,9 bis 1,1, beträgt.

30

Beim vorstehend genannten Regelprinzip ist des Weiteren eine Temperaturregelung im unteren gemeinsamen Kolonnenteil 6 vorgesehen, die als Stellgröße die Sumpfantnahmemenge nutzt. Somit kann die Entnahme des Sumpfprodukts temperaturgeregelt erfolgen. Dabei ist die Messstelle für die Temperaturregelung vorzugsweise um drei bis sechs, besonders bevorzugt vier bis sechs, theoretische Trennstufen oberhalb des unteren Endes der Kolonne angeordnet.

35

Zusätzlich kann die genannte Standregelung am Kolonnenteil 6 (Kolonnensumpf) als Stellgröße für die Seitenentnahmemenge genutzt werden. Hierzu wird als Regelgröße der Flüssigkeitsstand im Verdampfer verwendet.

- 5 Als Stellgröße der Heizleistung kann auch der Differenzdruck über die Kolonne genutzt werden. Günstigerweise wird die Destillation bei einem Druck zwischen 0,5 und 15 bar, bevorzugt zwischen 5 und 13 bar, durchgeführt. Der Druck wird dabei im Kopf der Kolonne gemessen. Dementsprechend wird zur Einhaltung dieses Druckbereiches die Heizleistung des Verdampfers am Kolonnenboden gewählt.

10

Dabei resultiert eine Destillationstemperatur, die vorzugsweise zwischen 30 und 140 °C, besonders bevorzugt zwischen 60 und 140 °C, insbesondere zwischen 100 und 130 °C liegt. Die Destillationstemperatur wird dabei an der Seitenabzugsstelle gemessen.

- 15 Demzufolge ist das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass der Druck bei der Destillation zwischen 0,5 und 15 bar und die Destillationstemperatur zwischen 30 und 140 °C beträgt.

- 20 Um die Trennwandkolonne störungsfrei betreiben zu können, werden die vorstehend genannten Regelmechanismen zumeist in Kombination angewendet.

- Bei der Trennung von Mehrstoffgemischen in eine Leichtsieder-, Mittelsieder- und Schwersiederfraktion existieren üblicherweise Spezifikationen über den maximal zulässigen Anteil an Leichtsiedern und Schwersiedern in der Mittelfraktion. Hierbei werden entweder einzelne für das Trennproblem kritische Komponenten, sogenannte Schlüsselkomponenten, oder die Summe von mehreren Schlüsselkomponenten spezifiziert.
- 25

- Die Einhaltung der Spezifikation für die Schwersieder in der Mittelsiederfraktion wird vorzugsweise über das Aufteilungsverhältnis der Flüssigkeitsmenge am oberen Ende der Trennwand geregelt. Dabei wird das Aufteilungsverhältnis so eingestellt, dass die Konzentration an Schlüsselkomponenten für die Schwersiederfraktion in der Flüssigkeit am oberen Ende der Trennwand 10 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, des Wertes ausmacht, der im Seitenabzug erzielt werden soll. Die Flüssigkeitsaufteilung kann dann so eingestellt werden, dass bei höheren Gehalten an Schlüsselkomponenten der Schwersiederfraktion mehr und bei niedrigeren Gehalten an Schlüsselkomponenten weniger Flüssigkeit auf den Zulaufteil geleitet wird.
- 30
- 35

Entsprechend wird die Spezifikation für die Leichtsieder in der Mittelsiederfraktion durch die Heizleistung geregelt. Hierbei wird die Heizleistung im Verdampfer so eingestellt, dass die Konzentration an Schlüsselkomponenten für die Leichtsiederfraktion in der Flüssigkeit am unteren Ende der Trennwand 10 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, des Wertes ausmacht, der im Seitenabzugsprodukt erzielt werden soll. Somit wird die Heizleistung dahingehend eingestellt, dass bei höherem Gehalt an Schlüsselkomponenten der Leichtsiederfraktion die Heizleistung erhöht und bei niedrigerem Gehalt an Schlüsselkomponenten der Leichtsiederfraktion die Heizleistung verringert wird.

Die Konzentration von Leicht- und Schwersiedern in der Mittelsiederfraktion kann nach üblichen Analysemethoden ermittelt werden. Beispielsweise kann zur Detektion Infrarotspektroskopie verwendet werden, wobei die im Reaktionsgemisch vorliegenden Verbindungen an Hand ihrer charakteristischen Absorptionen identifiziert werden. Diese Messungen können inline direkt in der Kolonne vorgenommen werden. Bevorzugt werden jedoch gaschromatographische Methoden verwendet. Hierbei ist dann vorgesehen, dass das obere und untere Ende der Trennwand Probeentnahmemöglichkeiten aufweisen. Somit können aus der Kolonne kontinuierlich oder in zeitlichen Abständen flüssige oder gasförmige Proben entnommen und hinsichtlich ihrer Zusammensetzung untersucht werden. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung kann dann auf die entsprechenden Regelmechanismen zurückgegriffen werden.

Es ist ein Ziel des erfindungsgemäßen Verfahrens, das Lösungsmittel mit einer Reinheit von vorzugsweise mindestens 95 % zur Verfügung zu stellen. Im Lösungsmittel soll dann die Konzentration der Schlüsselkomponenten in den Leichtsiedern und der Schlüsselkomponenten in den Schwersiedern vorzugsweise unter 5 Gew.-% liegen, wobei die Gesamtsumme aus Lösungsmittel und Schlüsselkomponenten 100 Gew.-% ergibt.

Bei Verwendung von Methanol als Lösungsmittel sind beispielsweise leichtsiedende Schlüsselkomponenten Acetaldehyd und Methylformiat und schwersiedende Schlüsselkomponenten die Methoxypropanole, Propylenglykol und Wasser.

In einer speziellen Ausführung der Trennwandkolonne ist es auch möglich, Zulaufteil und Entnahmeteil, die durch die Trennwand 7 voneinander separiert sind, nicht in einer Kolonne zu vereinen, sondern räumlich voneinander zu trennen. Somit kann in dieser speziellen Ausführung die Trennwandkolonne auch aus mindestens zwei voneinander räumlich getrennten Kolonnen bestehen, die dann aber miteinander thermisch gekoppelt sein müssen.

Demzufolge ist das erfindungsgemäße Verfahren auch dadurch gekennzeichnet, dass die Trennwandkolonne in Form zweier thermisch gekoppelter Kolonnen ausgeführt ist.

5 Solche thermisch miteinander gekoppelten Kolonnen tauschen im Allgemeinen sowohl Dampf als auch Flüssigkeit miteinander aus. In speziellen Ausführungsformen ist es aber auch möglich, dass sie nur Flüssigkeit miteinander austauschen. Diese spezielle Ausführung bietet dann den Vorteil, dass die thermisch miteinander gekoppelten Kolonnen auch unter verschiedenen Drücken betrieben werden können, wobei eine noch bessere Einstellung des zur Destillation erforderlichen Temperaturniveaus möglich sein kann als bei der
10 herkömmlichen Trennwandkolonne. Häufig ist auch nur eine der thermisch gekoppelten Kolonnen mit einer Verdampfereinrichtung ausgerüstet.

Meistens werden besagte thermisch gekoppelten Kolonnen so betrieben, dass die Leichtsiederfraktion und die Schwertsiederfraktion aus verschiedenen Kolonnen entnommen werden. Vorzugsweise wählt man den Betriebsdruck der Kolonne, an der die Leichtsiederfraktion entnommen wird, im Allgemeinen um etwa 0,5 bis 3 bar höher als den Druck in der Kolonne, an der die Schwertsiederfraktion entnommen wird.
15

Ferner kann es bei gekoppelten Kolonnen günstig sein, Sumpfströme in einem zusätzlichen Verdampfer teilweise oder ganz zu verdampfen und erst danach der nächsten Kolonne zuzuführen. Diese Vorverdampfung bietet sich insbesondere dann an, wenn der Sumpfstrom der ersten Kolonne größere Mengen an Mittelsieder enthält. In diesem Fall kann die Vorverdampfung auf einem niedrigerem Temperaturniveau erfolgen und der Verdampfer der zweiten Kolonne entlastet werden, sofern diese Kolonne mit einem Verdampfer ausgerüstet ist. Weiterhin wird durch diese Maßnahme der Abtriebsteil der zweiten Kolonne wesentlich entlastet. Der vorverdampfte Strom kann dabei der nachfolgenden Kolonne zweiphasig oder in Form von zwei separaten Strömen zugeführt werden.
20
25

Umgekehrt ist es aber auch möglich, leichtsiedende Kopfströme teilweise oder ganz zu kondensieren, bevor sie der nächsten Kolonne zugeführt werden. Auch diese Maßnahme kann dazu beitragen, eine bessere Trennung zwischen Leichtsiedern und darin enthaltenen Mittelsiedern herbeizuführen.
30

In weiteren Ausführungsformen ist das erfindungsgemäße Verfahren dann auch dadurch gekennzeichnet, dass der aus einer der gekoppelten Kolonnen entnommene flüssige Sumpfstrom teilweise oder ganz verdampft wird, bevor er der anderen Kolonne zugeführt
35

wird, und/oder der aus einer der gekoppelten Kolonnen entnommene dampfförmige Kopfstrom teilweise oder ganz kondensiert wird, bevor er der anderen Kolonne zugeführt wird.

Beispiele für Trennwandkolonnen in der speziellen Ausführung der thermisch gekoppelten Kolonnen sind schematisch in Figur 2, 3, 4 und 5 dargestellt. Diese Anordnungen mit zwei gekoppelten Kolonnen finden dann bevorzugt Anwendung, wenn aus einer Mittelsiederfraktion ein Mittelsieder gleichzeitig mit einer Schwersiederfraktion und einer Leichtsiederfraktion abgetrennt werden soll. Diese Anordnungen stellen somit eine spezielle Variante einer Trennwandkolonne mit einem Seitenabzug dar.

Vorzugsweise kann das bei der Propylenoxidsynthese als Lösungsmittel verwendete Methanol als Mittelsieder M von Acetaldehyd und Methylformiat als Leichtsieder L und Methoxypropanolen, Propylenglykol und Wasser als Schwersieder S abgetrennt werden.

Figur 2 zeigt zwei miteinander thermisch gekoppelte Kolonnen, wobei die Kolonne, über die der Zulauf Z erfolgt, sowohl über den Kopf wie auch über den Boden Dampf d und Flüssigkeit f mit der nachgeschalteten Kolonne austauscht. Die Energiezufuhr erfolgt im Wesentlichen über den Verdampfer V der der Zulaufkolonne nachgeschalteten Kolonne. Hierbei können über den Kopf der nachgeschalteten Kolonne durch Kondensation mit dem Kondensator K die Leichtsieder L, aus dem Seitenabzug die Mittelsieder M sowie mit dem Sumpf die Schwersieder S erhalten werden.

Möglich ist auch eine Verschaltung wie in Figur 3 skizziert. Hierbei werden bereits in der Zulaufkolonne über den Kopf die Leichtsieder L und mit dem Sumpf die Schwersieder S abgetrennt. Aus dem Seitenabzug der nachgeschalteten Kolonne werden die Mittelsieder M erhalten. Die nachgeschaltete Kolonne kann dabei über Kopf und Boden Dampf d und Flüssigkeit f mit der Zulaufkolonne austauschen. Die Energiezufuhr erfolgt dabei im Wesentlichen über den Verdampfer der Zulaufkolonne.

Figur 4 zeigt eine Anordnung, in der die Schwersieder S mit dem Sumpf der Zulaufkolonne erhalten werden. Die Leichtsieder L werden über den Kopf und die Mittelsieder M über den Seitenabzug der nachgeschalteten Kolonne erhalten. Die Energiezufuhr erfolgt dabei im Wesentlichen über den Verdampfer der Zulaufkolonne.

Figur 5 zeigt eine Anordnung, in der die Leichtsieder L über den Kopf der Zulaufkolonne erhalten werden. In der nachgeschalteten Kolonne werden mit dem Sumpf die Schwersieder S und über den Seitenabzug die Mittelsieder M erhalten. Die Energiezufuhr erfolgt

dabei im Wesentlichen über den Verdampfer der der Zulaufkolonne nachgeschalteten Kolonne.

Somit ist das erfindungsgemäße Verfahren auch dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittelgemisch in der der Zulaufkolonne nachgeschalteten Kolonne in die Leicht-,
5 Mittel- und Schwersiederfraktion aufgetrennt wird, oder

dass das Lösungsmittelgemisch in der Zulaufkolonne in die Leicht- und Schwersiederfraktion und in der nachgeschalteten Kolonne in die Mittelsiederfraktion aufgetrennt wird, oder
10 dass das Lösungsmittelgemisch in der Zulaufkolonne in die Schwersiederfraktion und in der nachgeschalteten Kolonne in die Leicht- und Mittelsiederfraktion aufgetrennt wird, oder

dass das Lösungsmittelgemisch in der Zulaufkolonne in die Leichtsiederfraktion und in der
15 nachgeschalteten Kolonne in die Mittelsieder- und Schwersiederfraktion aufgetrennt wird.

Auch die Kolonnen nach Fig. 2 bis 5 können als Packungskolonnen mit Füllkörpern oder geordneten Packungen oder als Bodenkolonnen ausgeführt werden. Beispielsweise können als geordnete Packungen Blech- oder Gewebepackungen mit einer spezifischen Oberfläche
20 von 100 bis 1000 m²/m³, bevorzugt etwa 250 bis 750 m²/m³ eingesetzt werden. Solche Packungen bieten eine hohe Trennleistung bei gleichzeitig niedrigem Druckverlust pro Trennstufe.

Für das erfindungsgemäße Verfahren zur kontinuierlich betriebenen Destillation des bei der
25 vorzugsweise koppelproduktfreien Oxiransynthese verwendeten Lösungsmittels in einer Trennwandkolonne können für die Oxiransynthese die aus dem Stand der Technik bekannten Edukte verwendet werden.

Bevorzugt werden organische Verbindungen umgesetzt, die mindestens eine C-C-
30 Doppelbindung aufweisen. Als Beispiele für solche organischen Verbindungen mit mindestens einer C-C-Doppelbindung seien folgende Alkene genannt:

Ethen, Propylen, 1-Buten, 2-Buten, Isobuten, Butadien, Pentene, Piperylen, Hexene, Hexadiene, Heptene, Octene, Diisobuten, Trimethylpenten, Nonene, Dodecen, Tridecen,
35 Tetra- bis Eicosene, Tri- und Tetrapropen, Polybutadiene, Polyisobutene, Isoprene, Terpene, Geraniol, Linalool, Linalylacetat, Methylencyclopropan, Cyclopenten, Cyclohexen, Norbornen, Cyclohepten, Vinylcyclohexan, Vinyloxiran, Vinylcyclohexen, Styrol,

Cycloocten, Cyclooctadien, Vinylnorbornen, Inden, Tetrahydroinden, Methylstyrol, Dicyclopentadien, Divinylbenzol, Cyclododecen, Cyclododecatrien, Stilben, Diphenylbutadien, Vitamin A, Betacarotin, Vinylidenfluorid, Allylhalogenide, Crotylchlorid, Methallylchlorid, Dichlorbuten, Allylalkohol, Methallylalkohol, Butenole, Butendiole, Cyclopentendiole, Pentenole, Octadienole, Tridecenole, ungesättigte Steroide, Ethoxyethen, Isoeugenol, Anethol, ungesättigte Carbonsäuren wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Vinyllessigsäure, ungesättigte Fettsäuren, wie z.B. Ölsäure, Linolsäure, Palmitinsäure, natürlich vorkommende Fette und Öle.

- 10 Bevorzugt werden Alkene verwendet, die 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten. Besonders bevorzugt werden Ethen, Propylen und Buten umgesetzt. Insbesondere bevorzugt wird Propylen umgesetzt.

15 Propylen kann auch in der Qualitätsstufe "chemical grade" eingesetzt werden. Es liegt dann zusammen mit Propan im Verhältnis von Propylen zu Propan von ca. 97 : 3 bis 95 : 5 Vol.-% vor.

20 Als Hydroperoxide können die bekannten Hydroperoxide, die für die Umsetzung der organischen Verbindung geeignet sind, eingesetzt werden. Beispiele für solche Hydroperoxide sind etwa tert.-Butylhydroperoxid oder Ethylbenzolhydroperoxid. Bevorzugt wird als Hydroperoxid für die Oxiransynthese Wasserstoffperoxid eingesetzt, wobei auch eine wässrige Wasserstoffperoxidlösung verwendet werden kann.

25 Zur Herstellung von Wasserstoffperoxid kann dabei beispielsweise auf das Anthrachinonverfahren zurückgegriffen werden, nach dem praktisch die gesamte Menge des weltweit produzierten Wasserstoffperoxids hergestellt wird. Dieses Verfahren beruht auf der katalytischen Hydrierung einer Anthrachinon-Verbindung zur entsprechenden Anthrahydrochinon-Verbindung, nachfolgender Umsetzung derselben mit Sauerstoff unter Bildung von Wasserstoffperoxid und anschließender Abtrennung des gebildeten Wasserstoffperoxids durch 30 Extraktion. Der Katalysezyklus wird durch erneute Hydrierung der rückgebildeten Anthrachinon-Verbindung geschlossen.

Einen Überblick über das Anthrachinonverfahren gibt „Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry“, 5. Auflage, Band 13, Seiten 447 bis 456.

35

Ebenso ist es denkbar, zur Wasserstoffperoxidgewinnung Schwefelsäure durch anodische Oxidation unter gleichzeitiger kathodischer Wasserstoffentwicklung in Peroxodischwefelsäu-

re zu überführen. Die Hydrolyse der Peroxodischwefelsäure führt dann auf dem Weg über Peroxoschwefelsäure zu Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure, die damit zurückgewonnen wird.

- 5 Möglich ist selbstverständlich auch die Darstellung von Wasserstoffperoxid aus den Elementen.

Für die Oxiransynthese aus dem Hydroperoxid und der organischen Verbindung können zur größeren Effizienz der Umsetzung auch ein oder mehrere geeignete Katalysatoren zugesetzt
10 werden, wobei wiederum heterogene Katalysatoren bevorzugt eingesetzt werden.

Es sind alle heterogenen Katalysatoren denkbar, die für die jeweilige Umsetzung geeignet sind. Bevorzugt werden dabei Katalysatoren verwendet, die ein poröses oxidisches Material, wie z. B. ein Zeolith, umfassen. Vorzugsweise werden Katalysatoren eingesetzt, die als
15 poröses oxidisches Material einen Titan-, Germanium-, Tellur-, Vanadium-, Chrom-, Niob- oder Zirkonium-haltigen Zeolith umfassen.

Dabei sind im einzelnen Titan-, Germanium-, Tellur-, Vanadium-, Chrom-, Niob-, Zirkonium-haltige Zeolithe mit Pentasil-Zeolith-Struktur, insbesondere die Typen mit röntgenografischer Zuordnung zur ABW-, ACO-, AEI-, AEL-, AEN-, AET-, AFG-, AFI-, AFN-, AFO-,
20 AFR-, AFS-, AFT-, AFX-, AFY-, AHT-, ANA-, APC-, APD-, AST-, ATN-, ATO-, ATS-, ATT-, ATV-, AWO-, AWW-, BEA-, BIK-, BOG-, BPH-, BRE-, CAN-, CAS-, CFI-, CGF-, CGS-, CHA-, CHI-, CLO-, CON-, CZP-, DAC-, DDR-, DFO-, DFT-, DOH-, DON-, EAB-, EDI-, EMT-, EPI-, ERI-, ESV-, EUO-, FAU-, FER-, GIS-, GME-, GOO-, HEU-, IFR-, ISV-, ITE-, JBW-, KFI-, LAU-, LEV-, LIO-, LOS-, LOV-, LTA-, LTL-, LTN-, MAZ-, MEI-, MEL-, MEP-, MER-, MFI-, MFS-, MON-, MOR-, MSO-, MTF-, MTN-, MTT-, MTW-, MWW-, NAT-, NES-, NON-, OFF-, OSI-, PAR-, PAU-, PHI-, RHO-, RON-, RSN-, RTE-, RTH-, RUT-, SAO-, SAT-, SBE-, SBS-, SBT-, SFF-, SGT-, SOD-, STF-, STI-, STT-, TER-, THO-, TON-, TSC-, VET-, VFI-, VNI-, VSV-, WIE-,
25 WEN-, YUG-, ZON-Struktur sowie zu Mischstrukturen aus zwei oder mehr der vorgenannten Strukturen zu nennen. Denkbar sind für den Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren weiterhin titanhaltige Zeolithe mit der Struktur des ITQ-4, SSZ-24, TTM-1, UTD-1, CIT-1 oder CIT-5. Als weitere titanhaltige Zeolithe sind solche mit der Struktur des ZSM-48 oder ZSM-12 zu nennen.

35

Als besonders bevorzugt sind Ti-Zeolithe mit MFI-, MEL- oder MFI/MEL-Mischstruktur anzusehen. Ganz besonders bevorzugt sind im Einzelnen die Titan-enthaltenden Zeolith-

Katalysatoren, die im allgemeinen als „TS-1“, „TS-2“, „TS-3“ bezeichnet werden, sowie Ti-Zeolithe mit einer zu β -Zeolith isomorphen Gerüststruktur.

Sehr günstig ist die Verwendung eines heterogenen Katalysator, der den Titan-haltige Silikalit
5 TS-1 umfasst.

Dabei ist es auch möglich, als Katalysator das poröse oxidische Material an sich zu verwenden. Selbstverständlich ist es jedoch auch möglich, als Katalysator einen Formkörper einzusetzen, der das poröse oxidische Material umfasst. Dabei können zur Herstellung des Form-
10 körpers, ausgehend von dem porösen oxidischen Material, alle Verfahren gemäß dem Stand der Technik eingesetzt werden.

Vor, während oder nach dem einen oder mehreren Formgebungsschritten in diesen Verfahren können auf das Katalysatormaterial Edelmetalle in Form geeigneter Edelmetallkomponenten,
15 beispielsweise in Form von wasserlöslichen Salzen aufgebracht werden. Vorzugsweise wird dieses Verfahren angewendet, um Oxidationskatalysatoren auf der Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaten mit Zeolithstruktur herzustellen, wobei Katalysatoren erhältlich sind, die einen Gehalt von 0,01 bis 30 Gew.-% an einem oder mehreren Edelmetallen aus der Gruppe Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium, Platin, Rhenium, Gold und Silber auf-
20 weisen. Derartige Katalysatoren sind beispielsweise in der DE-A 196 23 609.6 beschrieben.

Selbstverständlich können die Formkörper konfektioniert werden. Sämtliche Verfahren zur Zerkleinerung sind dabei denkbar, beispielsweise durch Splittung oder Brechen der Formkörper, ebenso wie weitere chemische Behandlungen, wie beispielsweise vorstehend beschrieben.
25

Bei Verwendung eines Formkörpers oder auch mehr davon als Katalysator kann dieser im erfindungsgemäßen Verfahren nach erfolgter Deaktivierung durch ein Verfahren regeneriert werden, bei dem die Regenerierung durch gezieltes Abbrennen der für die Deaktivierung verantwortlichen Beläge erfolgt. Dabei wird bevorzugt in einer Inertgasatmosphäre gearbeitet,
30 die genau definierte Mengen an Sauerstoffliefernden Substanzen enthält. Dieses Regenerierungsverfahren ist in der DE-A 197 23 949.8 beschrieben. Ferner können die dort bezüglich des Standes der Technik angegebenen Regenerierungsverfahren eingesetzt werden.

Als Lösungsmittel können vorzugsweise alle Lösungsmittel verwendet werden, die die in die Oxiransynthese eingesetzten Edukte ganz oder wenigstens teilweise lösen. Beispielsweise
35 können verwendet werden Wasser; Alkohole, bevorzugt niedere Alkohole, weiter

bevorzugt Alkohole mit weniger als sechs Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanole, Butanole, Pentanole, Diole oder Polyole, bevorzugt solche mit weniger als 6 Kohlenstoffatomen; Ether, wie beispielsweise Diethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, 1,2-Diethoxyethan, 2-Methoxyethanol; Ester, wie beispielsweise Methylacetat oder Butyrolacton; Amide, wie beispielsweise Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon; Ketone, wie beispielsweise Aceton; Nitrile, wie beispielsweise Acetonitril; Sulfoxide, wie beispielsweise Dimethylsulfoxid; aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, oder Gemische aus zwei oder mehr der vorgenannten Verbindungen.

10

Bevorzugt werden Alkohole eingesetzt. Dabei ist der Einsatz von Methanol als Lösungsmittel besonders bevorzugt.

15

Als Reaktoren für die Oxiran-Synthese können selbstverständlich alle denkbaren, für die jeweiligen Reaktionen am besten geeigneten Reaktoren eingesetzt werden. Dabei ist für die Oxiran-Synthese ein Reaktor nicht auf einen einzelnen Behälter beschränkt. Vielmehr ist es auch möglich, beispielsweise eine Rührkesselskaskade einzusetzen.

20

Bevorzugt werden für die Oxiran-Synthese als Reaktoren Festbettreaktoren verwendet. Weiter bevorzugt werden als Festbettreaktoren Festbettrohrreaktoren eingesetzt.

25

Insbesondere wird für vorstehend beschriebene und bevorzugt verwendete Oxiransynthese als Reaktor für die Stufe (i) ein isothermer Festbettreaktor und für die Stufe (iii) ein adiabatischer Festbettreaktor verwendet, wobei in der Stufe (ii) das Hydroperoxid in einer Abtrennvorrichtung abgetrennt wird.

30

Es ist möglich, auch mehrere organische Verbindungen mit dem Hydroperoxid umzusetzen. Ebenso ist es denkbar, zur Umsetzung mehrere Hydroperoxide oder mehrere Lösungsmittel zu verwenden. Werden beispielsweise zwei Lösungsmittel verwendet, so können diese mit gutem Erfolg nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durch Destillation in einer Trennwandkolonne mit zwei Seitenabzügen abgetrennt werden, sofern die Siedepunkte nicht zu nah beieinander liegen.

35

Eine Trennwandkolonne mit zwei Seitenabzügen ist in Figur 6 skizziert. Dabei werden aus den übereinander liegenden Seitenabzügen das niedriger siedende Lösungsmittel an der oberen Seitenabzugsstelle M1 und das höher siedende Lösungsmittel an der unteren Seitenabzugsstelle M2 entnommen. Bei dieser Anordnung weist der Bereich der thermischen Koppelung 8 vorzugsweise fünf bis fünfzig, besonders bevorzugt fünfzehn bis dreißig Prozent der Gesamtzahl der theoretischen Trennstufen der Kolonne auf.

In einer bevorzugten Ausführung der Oxiransynthese wird als Hydroperoxid Wasserstoffperoxid verwendet und die organische Verbindung während der Reaktion in Kontakt mit einem heterogenen Katalysator gebracht. Weiter bevorzugt ist dann auch, dass als organische Verbindung Propylen eingesetzt wird und das Oxiran Propylenoxid ist. Bevorzugt ist auch, dass die Umsetzung in Methanol als Lösungsmittel durchgeführt wird.

Somit betrifft in einer besonders bevorzugten Ausführung das erfindungsgemäße Verfahren die kontinuierlich betriebene Destillation des bei der koppelproduktfreien Propylenoxidsynthese als Lösungsmittel verwendeten Methanols in einer Trennwandkolonne.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist auch eine Vorrichtung zur Durchführung eines kontinuierlich betriebenen Verfahrens zur Destillation des bei der Oxiransynthese durch Umsetzung eines Hydroperoxids mit einer organischen Verbindung verwendeten Lösungsmittels, umfassend mindestens einen Reaktor zur Herstellung des Oxirans und mindestens eine Trennwandkolonne mit einem oder zwei Seitenabzügen zur Destillation des Lösungsmittels, wobei die Trennwandkolonne auch in Form thermisch gekoppelter Kolonnen ausgeführt sein kann.

In einer speziellen Ausführungsform der Vorrichtung zur Durchführung eines kontinuierlich betriebenen Verfahrens zur Destillation des bei der Oxiransynthese durch Umsetzung eines Hydroperoxids mit einer organischen Verbindung verwendeten Lösungsmittels ist die Vorrichtung dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung wenigstens einen isothermen und einen adiabatischen Reaktor zur Herstellung des Oxirans in den Stufen (i) und (iii) sowie eine Abtrennapparatur zur Abtrennung des Hydroperoxids in Stufe (ii) und eine Trennwandkolonne oder zwei thermisch gekoppelte Kolonnen zur Destillation des Lösungsmittels umfasst.

Die Erfindung wird durch nachfolgendes Beispiel beschrieben.

Beispiel

Nach dem in der WO 00/07965 angegebenen Verfahren wurde ausgehend von Propylen durch Umsetzung mit Wasserstoffperoxid Propylenoxid hergestellt, wobei die Umsetzung in Methanol als Lösungsmittel durchgeführt wurde. Das bei der Umsetzung erhaltene Lösungsmittelgemisch wies folgende Zusammensetzung auf:

ca. 0,2 Gew.-% leichtsiedende Komponenten umfassend die Schlüsselkomponenten Acetaldehyd, Methylformiat,

ca. 80 Gew.-% Methanol, und

ca. 18,8 Gew.-% hochsiedende Komponenten mit den Schlüsselkomponenten Wasser, Methoxypropanole, 1,2-Propylenglykol.

Es war das Ziel, die Summe der Verunreinigungen im Methanol durch Reindestillation auf höchstens 5 Gew.-% zu begrenzen. Dazu wurde das Gemisch mit Hilfe einer Trennwandkolonne mit einem Seitenabzug destilliert, wobei der Wertstoff aus dem Seitenabzug der Kolonne entnommen wurde. Die Heizleistung der Sumpfverdampfer wurde so eingestellt, dass die Summe der Konzentrationen der Schlüsselkomponenten im Seitenabzug kleiner als 5 Gew.-% war.

Der benötigte Energieinhalt der Destillation wurde als Maß für die Effektivität der Trennung eingesetzt. Als Kolonnenverschaltungen wurden die in der Tabelle aufgeführten Anordnungen gewählt:

Kolonnenverschaltung	Energiebedarf/(kg/h) [kW/(kg/h)]	Energieeinsparung [%]
Konventionelle Kolonne mit Seitenabzug	0,68	-
Reihenschaltung zweier konventioneller Kolonnen	0,58	14,7
Trennwandkolonne	0,45	33,8

Es wird deutlich, dass die Trennwandverschaltung energetisch einen erheblichen Vorteil gegenüber den beiden konventionellen Destillationsanordnungen besaß, da der für die Destillation erforderliche Energieaufwand wesentlich niedriger lag als bei der Destillation mit den konventionellen Kolonnen.

5

Das durch Destillation in der Trennwandkolonne erhaltene Methanol konnte erneut für die Oxiransynthese verwendet werden.

Bezugszeichenliste für Figuren 1 bis 6:

- | | | |
|----|----|---|
| | 1 | gemeinsamer Teilbereich des Zulauf- und Entnahmeteils der Trennwandkolonne |
| 5 | 2 | Verstärkungsteil des Zulaufteils |
| | 3 | Abtriebsteil des Entnahmeteils |
| | 4 | Abtriebsteil des Zulaufteils |
| | 5 | Verstärkungsteil des Entnahmeteils |
| | 6 | gemeinsamer Teilbereich des Zulauf- und Entnahmeteils |
| 10 | 7 | Trennwand |
| | 8 | Bereich der thermischen Kopplung |
| | Z | Zulauf |
| | L | Leichtsieder |
| 15 | M | Seitenabzug für Mittelsieder |
| | M1 | Seitenabzug für niedriger siedendes Lösungsmittel |
| | M2 | Seitenabzug für höher siedendes Lösungsmittel |
| | S | Schwersieder |
| | K | Kondensator |
| 20 | V | Verdampfer |
| | d | Dampf |
| | f | Flüssigkeit |
| 25 | | Waagrechte und diagonale oder diagonal angedeutete Linien in den Kolonnen symbolisieren Packungen mit Füllkörpern oder geordnete Packungen, die in der Kolonne vorhanden sein können. |

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlich betriebenen Destillation des bei der Oxiran-
5 synthese durch Umsetzung eines Hydroperoxids mit einer organischen Verbindung verwendeten Lösungsmittels, dadurch gekennzeichnet, dass das bei der Synthese und anschließender Aufarbeitung anfallende Gemisch, das das Lösungsmittel enthält, in einer Trennwandkolonne in eine Leichtsiederfraktion, in eine Mittelsiederfraktion und eine Schwersiederfraktion aufgetrennt
10 und das Lösungsmittel als Mittelsiederfraktion aus dem Seitenabzug der Kolonne entnommen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als organische Verbindung Propylen eingesetzt wird, das Oxiran Propylenoxid ist und als
15 Lösungsmittel Methanol verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Trennwandkolonne 15 bis 60 theoretische Trennstufen besitzt.
- 20 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Destillation bei einem Druck von 0,5 bis 15 bar und einer Temperatur von 30 bis 140 °C durchgeführt wird, wobei der Druck im Kopf der Kolonne und die Destillationstemperatur am Seitenabzug gemessen wird.
- 25 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Trennwandkolonne in Form zweier thermisch gekoppelter Kolonnen ausgeführt ist.
- 30 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittelgemisch in der der Zulaufkolonne nachgeschalteten Kolonne in die Leicht-, Mittel- und Schwersiederfraktion aufgetrennt wird, oder
dass das Lösungsmittelgemisch in der Zulaufkolonne in die Leicht- und Schwersiederfraktion und in der nachgeschalteten Kolonne in die Mittelsiederfraktion aufgetrennt wird, oder
35

dass das Lösungsmittelgemisch in der Zulaufkolonne in die Schwersiederfraktion und in der nachgeschalteten Kolonne in die Leicht- und Mittelsiederfraktion aufgetrennt wird, oder

5 dass das Lösungsmittelgemisch in der Zulaufkolonne in die Leichtsiederfraktion und in der nachgeschalteten Kolonne in die Mittelsieder- und Schwersiederfraktion aufgetrennt wird.

10 7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass der aus einer der gekoppelten Kolonnen entnommene flüssige Sumpfstrom teilweise oder ganz verdampft wird, bevor er der anderen Kolonne zugeführt wird, und der aus einer der gekoppelten Kolonnen entnommene dampfförmige Kopfstrom teilweise oder ganz kondensiert wird, bevor er der anderen Kolonne zugeführt wird.

15 8. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass der aus einer der gekoppelten Kolonnen entnommene flüssige Sumpfstrom teilweise oder ganz verdampft wird, bevor er der anderen Kolonne zugeführt wird, oder der aus einer der gekoppelten Kolonnen entnommene dampfförmige Kopfstrom teilweise oder ganz kondensiert wird, bevor er der anderen Kolonne zugeführt wird.

20 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das das Oxiran enthaltende Produktgemisch hergestellt wird durch ein Verfahren umfassend wenigstens die Schritte (i) bis (iii):

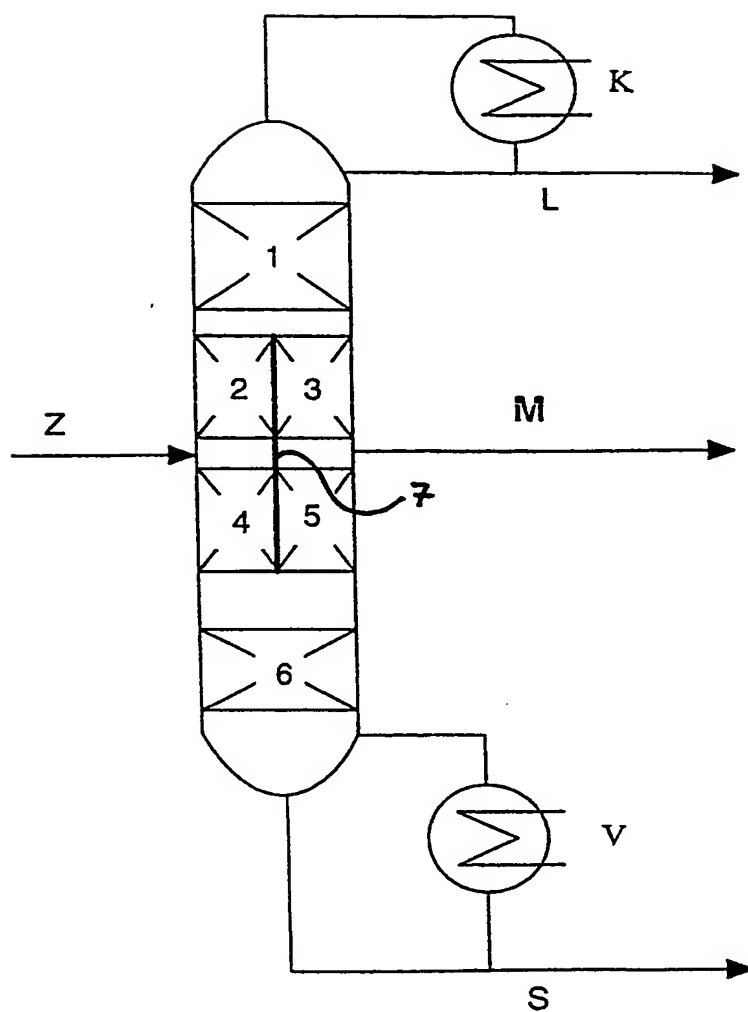
- 25
- (i) Umsetzung des Hydroperoxids mit der organischen Verbindung unter Erhalt eines Produktgemisches, umfassend die umgesetzte organische Verbindung und nicht umgesetztes Hydroperoxid,
 - 30 (ii) Abtrennung des nicht umgesetzten Hydroperoxids aus der aus Stufe (i) resultierenden Mischung,
 - (iii) Umsetzung des abgetrennten Hydroperoxids aus Stufe (ii) mit der organischen Verbindung,

35 wobei in Stufe (i) ein isothermer Festbettreaktor, in Stufe (iii) ein adiabatischer Festbettreaktor, in Stufe (ii) eine Abtrennvorrichtung und als Hydroperoxid Wasserstoffperoxid verwendet werden sowie die organische Verbin-

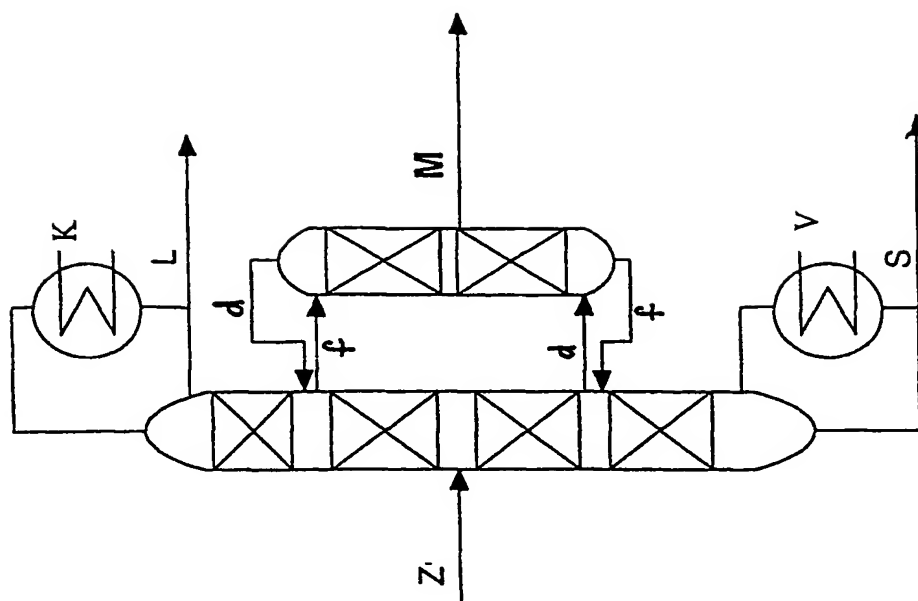
dung während der Reaktion in Kontakt mit einem heterogenen Katalysator gebracht wird.

10. Vorrichtung zur Durchführung eines kontinuierlich betriebenen Verfahrens zur Destillation des bei der Oxiransynthese durch Umsetzung eines Hydroperoxids mit einer organischen Verbindung verwendeten Lösungsmittels, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung wenigstens einen isothermen und einen adiabatischen Reaktor sowie eine Abtrennapparatur zur Herstellung eines Oxirans wie in Anspruch 9 definiert und eine Trennwandkolonne oder zwei thermisch gekoppelte Kolonnen zur Destillation des Lösungsmittels umfasst.

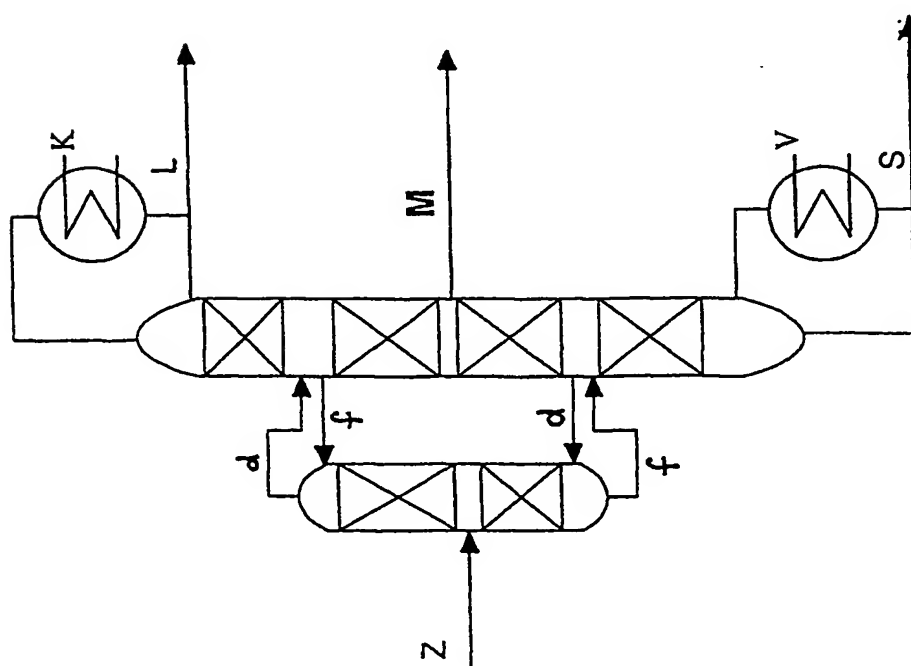
- 1/4 -



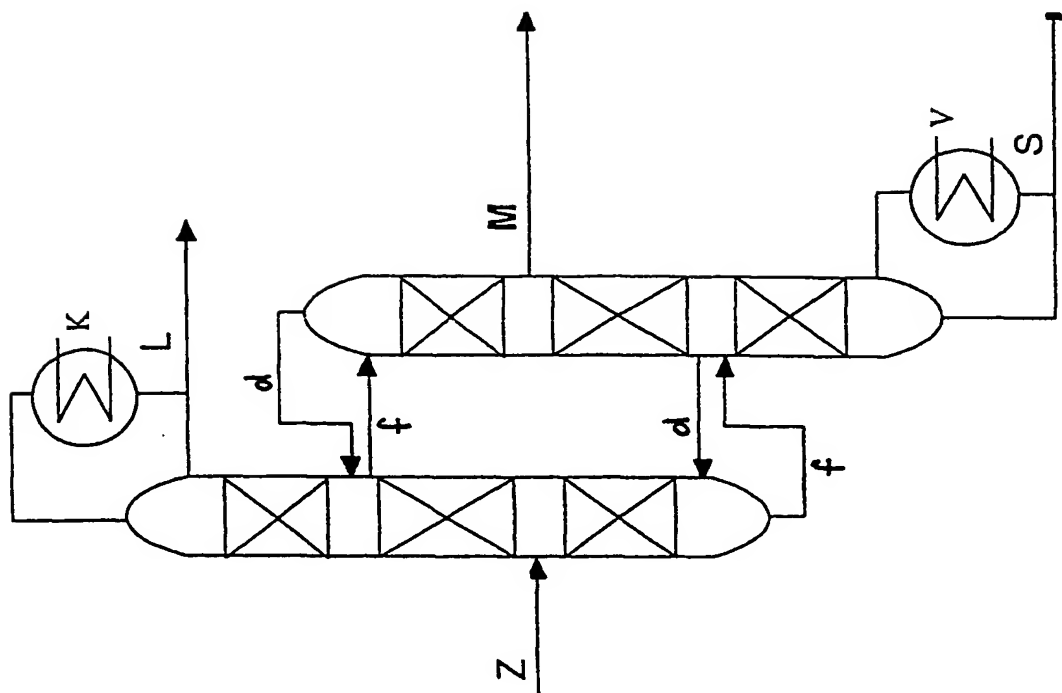
Figur 1



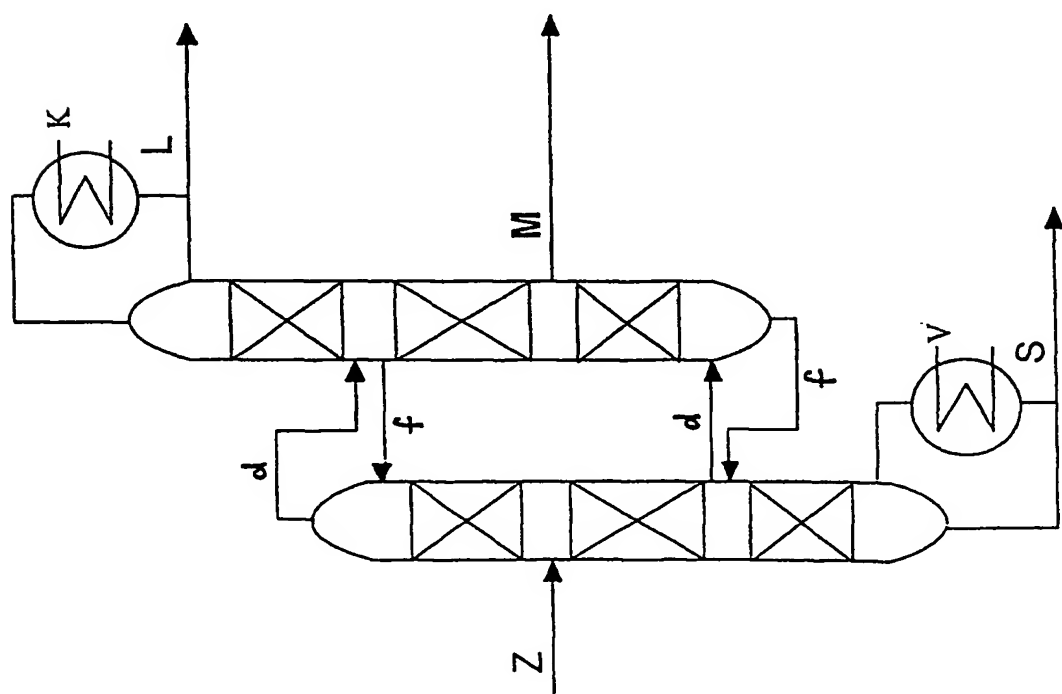
Figur 3



Figur 2

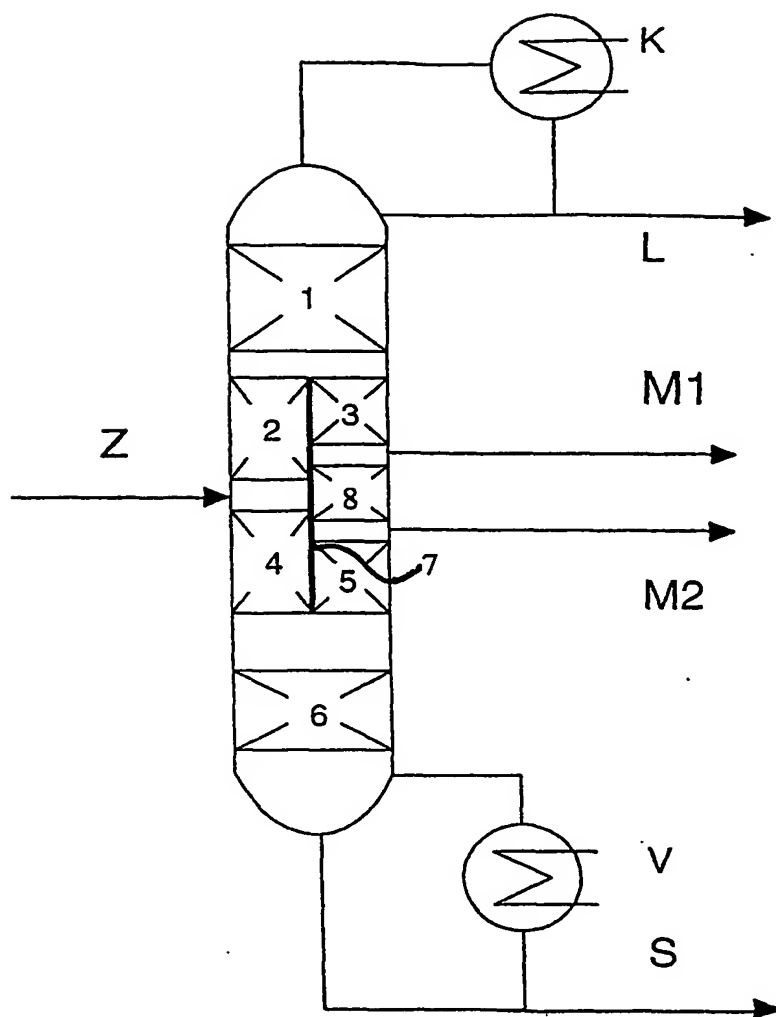


Figur 5



Figur 4

- 4/4 -



Figur 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/07990

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C07D301/32 B01D3/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	LESTAK ET AL.: "Advanced distillation saves energy and capital" CHEMICAL ENGINEERING, vol. July, 1997, pages 72-76, XP001156299 cited in the application page 72, left-hand column page 76, right-hand column	1-8,10
Y	KAIBEL G: "DISTILLATION COLUMNS WITH VERTICAL PARTITIONS" CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY, WEINHEIM, DE, vol. 10, 1987, pages 92-98, XP002939161 ISSN: 0930-7516 abstract --- -/--	1-8,10



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 November 2003

Date of mailing of the international search report

03/12/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Grassi, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No.

PCT/EP 03/07990

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 00 07965 A (BASF AG ;BASSLER PETER (DE); RESCH PETER (DE); WALCH ANDREAS (DE);) 17 February 2000 (2000-02-17) cited in the application page 6, line 5-9; claim 1 ---	1-8,10
Y	WO 02 02544 A (BASF AG ;BASSLER PETER (DE); WENZEL ANNE (DE); REHFINGER ALWIN (DE) 10 January 2002 (2002-01-10) page 17, line 19-25; claims 1,8 ---	1-8,10
Y	EP 0 122 367 A (BASF AG) 24 October 1984 (1984-10-24) page 4, line 1-5; claim 1 ---	1-8,10
A	DE 101 00 552 A (BASF AG) 11 July 2002 (2002-07-11) example 3 -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP 03/07990

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0007965	A	17-02-2000	DE 19835907 A1	17-02-2000
			AU 5619999 A	28-02-2000
			CA 2339710 A1	17-02-2000
			CN 1322186 T	14-11-2001
			WO 0007965 A1	17-02-2000
			EP 1102733 A1	30-05-2001
			JP 2002522402 T	23-07-2002
			US 6479680 B1	12-11-2002
			ZA 200101003 A	06-02-2002
WO 0202544	A	10-01-2002	DE 10032884 A1	24-01-2002
			AU 8962401 A	14-01-2002
			BR 0112218 A	06-05-2003
			CA 2414756 A1	06-01-2003
			CN 1444575 T	24-09-2003
			WO 0202544 A1	10-01-2002
			EP 1296968 A1	02-04-2003
			US 2003144535 A1	31-07-2003
EP 0122367	A	24-10-1984	DE 3302525 A1	26-07-1984
			EP 0122367 A2	24-10-1984
			JP 59142801 A	16-08-1984
DE 10100552	A	11-07-2002	DE 10100552 A1	11-07-2002
			CA 2433073 A1	18-07-2002
			WO 02055460 A1	18-07-2002
			EP 1351909 A1	15-10-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 03/07990

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07D301/32 B01D3/32

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07D B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	LESTAK ET AL.: "Advanced distillation saves energy and capital" CHEMICAL ENGINEERING, Bd. July, 1997, Seiten 72-76, XP001156299 in der Anmeldung erwähnt Seite 72, linke Spalte Seite 76, rechte Spalte ---	1-8, 10
Y	KAIBEL G: "DISTILLATION COLUMNS WITH VERTICAL PARTITIONS" CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY, WEINHEIM, DE, Bd. 10, 1987, Seiten 92-98, XP002939161 ISSN: 0930-7516 Zusammenfassung --- -/-	1-8, 10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

21. November 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

03/12/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Grassi, D

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 00 07965 A (BASF AG ;BASSLER PETER (DE); RESCH PETER (DE); WALCH ANDREAS (DE);) 17. Februar 2000 (2000-02-17) in der Anmeldung erwähnt Seite 6, Zeile 5-9; Anspruch 1 -----	1-8,10
Y	WO 02 02544 A (BASF AG ;BASSLER PETER (DE); WENZEL ANNE (DE); REHFINGER ALWIN (DE) 10. Januar 2002 (2002-01-10) Seite 17, Zeile 19-25; Ansprüche 1,8 -----	1-8,10
Y	EP 0 122 367 A (BASF AG) 24. Oktober 1984 (1984-10-24) Seite 4, Zeile 1-5; Anspruch 1 -----	1-8,10
A	DE 101 00 552 A (BASF AG) 11. Juli 2002 (2002-07-11) Beispiel 3 -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 03/07990

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0007965 A	17-02-2000	DE 19835907 A1	17-02-2000
		AU 5619999 A	28-02-2000
		CA 2339710 A1	17-02-2000
		CN 1322186 T	14-11-2001
		WO 0007965 A1	17-02-2000
		EP 1102733 A1	30-05-2001
		JP 2002522402 T	23-07-2002
		US 6479680 B1	12-11-2002
		ZA 200101003 A	06-02-2002
WO 0202544 A	10-01-2002	DE 10032884 A1	24-01-2002
		AU 8962401 A	14-01-2002
		BR 0112218 A	06-05-2003
		CA 2414756 A1	06-01-2003
		CN 1444575 T	24-09-2003
		WO 0202544 A1	10-01-2002
		EP 1296968 A1	02-04-2003
		US 2003144535 A1	31-07-2003
EP 0122367 A	24-10-1984	DE 3302525 A1	26-07-1984
		EP 0122367 A2	24-10-1984
		JP 59142801 A	16-08-1984
DE 10100552 A	11-07-2002	DE 10100552 A1	11-07-2002
		CA 2433073 A1	18-07-2002
		WO 02055460 A1	18-07-2002
		EP 1351909 A1	15-10-2003